

А.Л. Власенко, А.Н. Анкилов, А.М. Бакланов, С.И. Еременко

КАЛИБРОВКА ТЕРМОДЕНУДЕРНОЙ СИСТЕМЫ ПРИ ПОМОЩИ
МОДЕЛЬНОГО АЭРОЗОЛЯ СУЛЬФАТА АММОНИЯ

Институт химической кинетики и горения СО РАН, г. Новосибирск

Поступила в редакцию 3.03.99 г.

Принята к печати 30.03.99 г.

Рассматриваются методические особенности регистрации аэрозоля сульфата аммония при помощи термоденудерной системы. Описан способ получения модельного аэрозоля и изучена стабильность генерации частиц различного размера. Проведено сравнение результатов измерения массовой концентрации аэрозоля, полученных тремя независимыми способами. Показано, что наблюдается хорошее согласие (в пределах 10%) результатов методик в области концентрации компонента, соответствующей атмосферным значениям.

Введение

Для понимания процессов образования и стока атмосферного аэрозоля требуется знание его химического состава. Обычно эту информацию получают, анализируя частицы, предварительно осажденные на фильтр. Для этого приходится использовать высокочувствительные аналитические методы, поскольку масса образца не превышает нескольких миллиграммов. Наиболее распространенные методы анализа дают информацию либо об элементном, либо об ионном составе. При этом остается вопрос, в какой химической форме находились ионы и элементы в исходных частицах. Последнее важно, потому что позволяет разделить вклад различных источников в формирование атмосферного аэрозоля.

Сравнительно недавно появился метод регистрации отдельных компонентов атмосферного аэрозоля при помощи термоденудерной системы [1]. Принцип селективного термического разложения совместно с высокочувствительной регистрацией позволяет измерять концентрацию серной кислоты и сульфата аммония в воздухе. Данные компоненты представляют интерес, так как являются продуктами фотохимической трансформации диоксида серы и источниками образования вторичного аэрозоля [2].

Цель данной работы – сравнить результаты, полученные при помощи термоденудерной системы и другими методами определения массовой концентрации частиц.

Методика

В данной работе были использованы три различные методики определения массовой концентрации аэрозоля – при помощи термоденудерной системы, отбора аэрозоля на фильтр с последующим анализом депозита и при помощи автоматической диффузионной батареи.

Остановимся подробнее на принципе работы термоденудерной системы. Денудерные системы применяются для измерения концентрации компонентов в атмосфере уже второй десяток лет. Основной принцип метода – это селективное поглощение газовых компонентов воздуха покрытием стенок трубки при прокачке воздуха

за счет их высокой диффузионной подвижности. В термоденудерной установке этот принцип сочетается с термическим нагревом образца, что приводит к селективному разложению веществ дисперсной фазы. Схема установки при работе в разных режимах показана на рис. 1. В начале происходит отбор атмосферного воздуха путем прокачки его через тракт. Разные участки денудерной трубки поддерживаются при разной температуре.

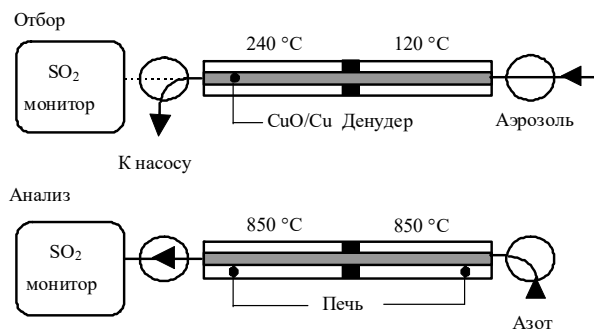


Рис. 1. Схема работы термоденудерной системы в различных режимах

В первой части происходит испарение серной кислоты аэрозоля, которая диффундирует к внутренним стенкам и реагирует с Cu/CuO покрытием. Во второй (более нагретой) части происходит разложение сульфата аммония до серной кислоты, которая также улавливается покрытием стенок. Таким образом, за время отбора (около получаса) происходит накопление исследуемых веществ. Далее, в режиме анализа денудер прогревается до 850 °C в потоке азота. При этом происходит последовательное разложение накопленного вещества в разных участках трубки и выделение SO₂. Концентрация газа регистрируется флуоресцентным анализатором (Thermo Electron Instruments). Интеграл сигнала по времени пропорционален концентрации исследуемых компонентов в отобранном воздухе. Система управляется компьютером, работает в автоматическом режиме и делает одно измерение в 1,5 ч.

Отбор аэрозоля на фильтр является наиболее распространенным способом определения массовой концентрации дисперсной фазы. В нашем случае отбор производился при помощи фильтров АФАХА-20 («Изотоп») при скорости прокачки 65 л/мин и времени экспозиции порядка 3 ч. Далее каждый фильтр помещался в пластиковый контейнер с 10 мл деминерализованной воды (установка очистки воды Milli-Q, «Millipore»). После 2-минутной обработки ультразвуковым диспергатором раствор подвергали анализу на содержание сульфата. Для этого использовали метод жидкостной ионной хроматографии (Waters ILC-1). По измеренной концентрации SO_4 в растворе и прокачанному через фильтр объему воздуха рассчитывали массовую концентрацию аэрозоля.

Концентрацию и дисперсный состав частиц контролировали при помощи автоматической диффузионной батареи [3, 4]. Последние два параметра при известной плотности частиц и предположении об их форме позволяют вычислить массовую концентрацию аэрозоля.

Модельный аэрозоль получают при помощи экспериментальной установки, представленной на рис. 2. Частицы генерируются форсункой типа Коллисона при помощи распыления раствора соли сульфата аммония. Капли направляются в камеру, где смешиваются с фильтрованным воздухом для осушки. При распылении растворов различных концентраций получали частицы различного размера.

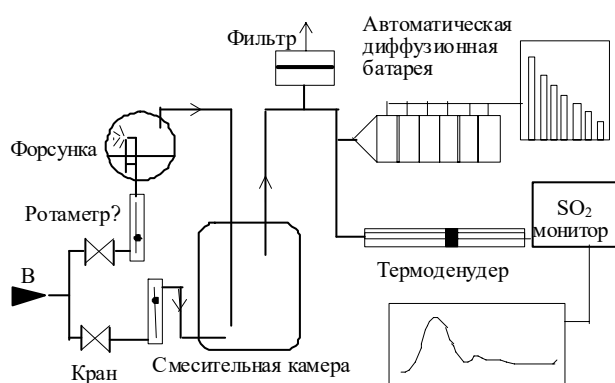


Рис. 2. Схема экспериментальной установки. В – фильтрованный воздух с влажностью менее 20%

Результаты и обсуждение

Прежде всего требовалось охарактеризовать получаемый при помощи форсунки аэрозоль. На рис. 3 показаны спектры распределения частиц, полученных при распылении растворов соли и деминерализованной воды. Приведенные спектры являются средними значениями для 2-часовой серии измерений. Точки на графике соединены плавной линией при помощи сплайн-интерполяции.

Используя процедуру минимизации среднеквадратического отклонения, полученные экспериментальные точки были аппроксимированы логнормальным распределением. Рассчитанные параметры распределений D_g и σ_g приведены в таблице. Показатель полидисперсности аэрозоля σ_g (геометрическое стандартное отклонение) значительно меньше 2. Это объясняется наличием отбойника в устройстве используемой нами форсунки. Отсутствие отбойника у форсунок приводит к образованию аэрозоля из растворов со значением σ_g более 2.

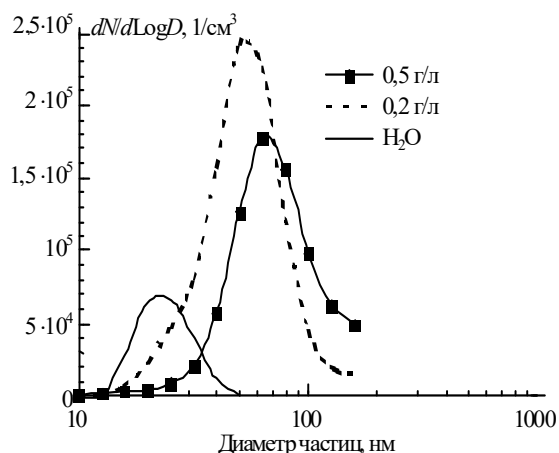


Рис. 3. Дисперсный состав частиц, полученных распылением раствора сульфата аммония и деминерализованной воды

Параметры спектров распределения частиц, полученных из растворов сульфата аммония

Параметр, нм	Концентрация, г/л	
	0,2	0,5
D_g	53	70
σ_g	1,5	1,6
D_V (измер.)	76 ± 8	96 ± 7
D_V (расч.)	77	104

Примечание. D_g – среднегеометрический диаметр; σ_g – геометрическое стандартное отклонение; D_V (измер.) – измеренный среднеобъемный диаметр; D_V (расч.) – рассчитанный среднеобъемный диаметр.

Измеренные средние значения среднеобъемного диаметра аэрозоля D_V (измер.) сравнимы с рассчитанными D_V (расч.). Расчет сделан по соотношению (1) для известного для данной форсунки диаметра исходных (до осушки) капель $D_0 = 1,6$ мкм, плотности капель $\rho = 1$ г/см³ и плотности сухих частиц $\rho_0 = 1,8$ г/см³:

$$D_V(\text{расч.}) = D_0 \sqrt[3]{\rho_0 c / \rho}, \quad (1)$$

где D_0 , ρ_0 и c – диаметр, плотность и концентрация раствора капли; D_V (расч.) и ρ – диаметр и плотность частицы после полного испарения воды.

Из данных таблицы видно, что расхождение расчетного размера с измеренным больше для более крупного аэрозоля. Это объясняется занижением размера частиц при регистрации диффузионной батареей. Измеряемый спектр частиц близок к верхнему пределу регистрации прибора (200 нм), происходит недоучет частиц большего размера, т.е. занижение массовой концентрации. Поэтому для уменьшения погрешности в наших экспериментах было решено генерировать аэрозоль из раствора соли с концентрацией меньше 0,5 г/л. Массовую концентрацию рассчитывали по измеренным с помощью диффузионной батареи концентрации частиц и их среднемассовому диаметру:

$$C = \pi D_V^3 \rho / 6. \quad (2)$$

Здесь C – массовая концентрация аэрозоля; N – счетная концентрация частиц; D_V – среднеобъемный диаметр аэрозоля; ρ – плотность частиц (1,8 г/см³).

Устройство форсунки позволяло генерировать частицы в течение 3,5 ч. При этом расходовалось около 70 мл раствора, причем происходило его постоянное концентрирование из-за преимущественного испарения воды при распылении. Последнее является причиной положительного дрейфа среднеобъемного диаметра аэрозольных частиц. За 3 ч непрерывной работы форсунки D_V (измер.) увеличивается в среднем на 30%, что приводит примерно к двукратному увеличению массовой концентрации аэрозоля сульфата аммония. В то же время концентрация получаемых частиц слабо зависит от времени. При распылении растворов солей получается концентрация $1-2 \cdot 10^5 \text{ см}^{-3}$ (после разбавления чистым воздухом в соотношении 1:2). При распылении деминерализованной воды получаются частицы размером диаметра около 20–25 нм. Причём в спектре распределения, полученном на диффузионной батарее, наблюдается мода с диаметром меньше 3 нм. По-видимому, часть частиц имеет диаметр ниже порога регистрации прибора и не детектируется. Эта часть составляет около половины, так как концентрация частиц, полученных распылением воды, в 2 раза меньше количества частиц, получаемых при распылении раствора соли.

За время экспозиции одного фильтра термоденудерная система делает три измерения. При этом наблюдается увеличение сигнала системы, которое, как и в случае увеличения среднеобъемного диаметра частиц, связано с концентрированием распыляемого раствора. Воспроизводимость данных системы для двух последовательных измерений не хуже 10%.

Итоговый график сравнения массовой концентрации аэрозоля, полученной различными методами, представлен на рис. 4. Видно, что наблюдается хорошее согласие данных для концентрации частиц $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ меньше 40 мкг/м^3 . Это важно, так как в атмосфере концентрация сульфата аммония обычно не превышает 40 мкг/м^3 . Завышение концентрации по данным диффузионной батареи, по-видимому, связано с тем, что реальная плотность получаемых частиц была меньше предполагаемой (для соли $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Аэрозоль смешивался с сухим воздухом, одна-

ко полной осушки и кристаллизации не происходило из-за образования пересыщенного раствора в каплях [5]. Занижение массовой концентрации, по данным термоденудерной системы относительно данных по фильтрам, вероятно, объясняется неполным разложением сульфата аммония в режиме отбора.

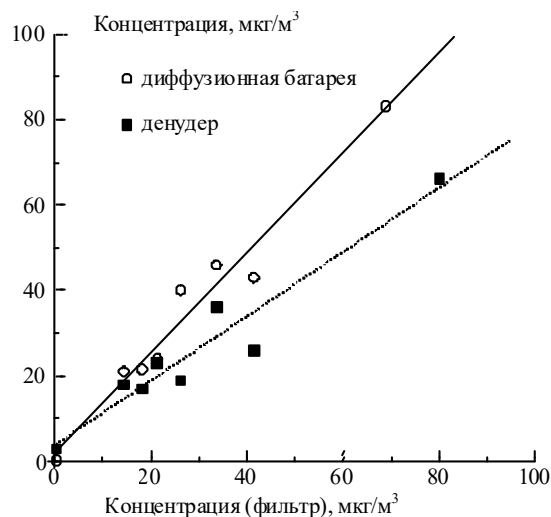


Рис. 4. Результат сравнения данных по массовой концентрации сульфата аммония, полученных различными методами

1. Slanina J., Schoonbeck C.A.M., Klockow D. and Niessner R. // *Analyt.Chem.* 1985. V. 57. P. 1955–1960.
2. Pandis S.N., Wexler A.S. and Seinfeld J.H. // *J. Phys. Chem.* 1995. N 99. P. 9646–9659.
3. Мавлиев П.А., Анкилов А.Н., Бакланов А.М. и др. // *Коллоидный журнал.* 1984. Т. XLVI. № 6. С. 1136–1141.
4. Reischl G.P., Majerowicz A., Ankilov A., Baklanov A., Eremenko S.I., Mavliev R.A. // *J.Aerosol Sci.* 1991. V. 22. P. S325–S331.
5. Власенко А.Л., Бажин Н.М. // II Заседание раб. группы «Аэрозоли Сибири»: Тезисы докл. Томск: ИОА СО РАН, 1995. С. 42.

A.L. Vlasenko, A.N. Ankilov, A.M. Baklanov, S.I. Eremenko. Thermodenuder System Calibrating Using Model Ammonium Sulphate Aerosol.

This paper gives the description of thermodenuder method which allows one to measure the concentration of ammonium sulfate in air sample. In this work the system was calibrated by artificial aerosol which was produced by nebulizer. The produced aerosol was characterized by stability of generation and size distribution. Mass concentration of ammonium sulphate aerosol was detected by three independent methods and the discrepancy between them was about 10%.